

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-310715

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 B 23/00

C 0 9 B 23/00

L

C 0 7 D 233/64

1 0 5

C 0 7 D 233/64

1 0 5

235/20

235/20

G 0 3 C 1/14

G 0 3 C 1/14

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 26 頁)

(21)出願番号

特願平9-119775

(22)出願日

平成9年(1997)5月9日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 小林 克

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 日置 孝徳

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

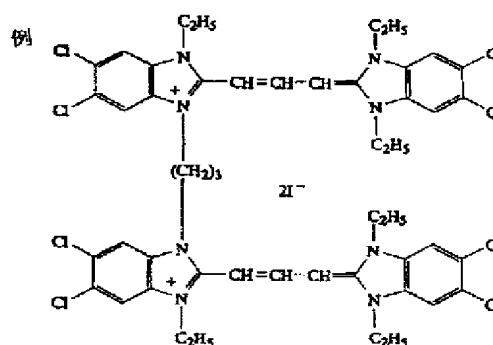
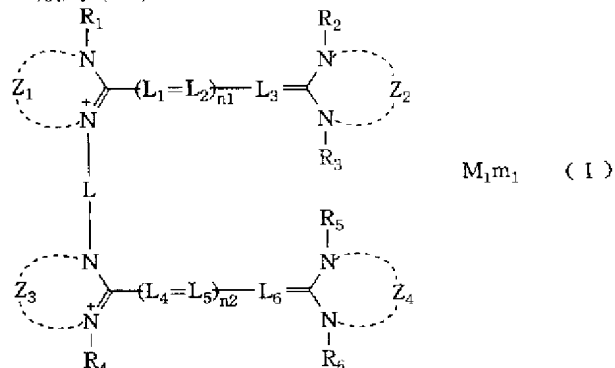
(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料及びメチン化合物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 光吸収率が高く、高感度なハロゲン化銀写真感光材料及び新規メチン化合物を提供する。

【解決手段】 下記一般式(Ⅰ)で表されるメチン化合物を少なくとも一種含有するハロゲン化銀写真感光材料、及び一般式(Ⅰ)で表されるメチン化合物。

一般式(Ⅰ)

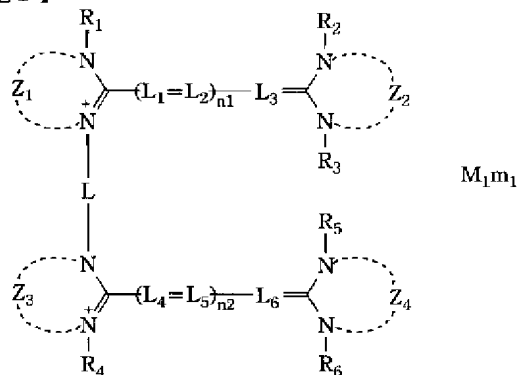


【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（I）で表される化合物を少なくとも一種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式 (I)

【化1】



〔式(Ⅰ)中、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は同じでも異なってもよく、各々5又は6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、及び L_6 はメチン基を表す。 n_1 及び n_2 は0、1、2、または3を表す。 L は2価の連結基を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は各々アルキル基を表す。但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は解離性基を全く含まないものとする。 M_1 は電荷均衡対イオンを表し、 m_1 は分子の電荷を中和するのに必要な0以上10以下の数を表す。〕

【請求項2】 請求項1に記載の一般式（I）で表される化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光吸収率が高く高感度なハロゲン化銀写真感光材料、及び新規化合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、ハロゲン化銀写真感光材料の高感度化のために、多大な努力がなされてきた。増感色素においては、その光吸収率を増加させることによってハロゲン化銀への光エネルギーの伝達効率が向上し、分光感度の高感度化が達成されると考えられる。しかし、ハロゲン化銀粒子表面への増感色素の吸着量には限界があり、単層飽和吸着以上の増感色素を吸着させるのは困難である。従って、分光増感領域における個々のハロゲン化銀粒子の入射光量子の吸収率は極めて低いのが現状である。

【0003】これらの点を解決する方法として提案されたものを以下に述べる。ピー・ビー・ギルマン・ジュニア (P.B.Gilman, Jr.) らは、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Photographic Science and Engineering) 第20巻3号、第97頁(1

976年)において、1層目にカチオン色素を吸着させ、さらに2層目にアニオン色素を静電力を用いて吸着させた。ジー・ビー・バード (G.B.Bird) らは米国特許3,622,316号において、複数の色素をハロゲン化銀に多層吸着させ、フェルスター (Forster) 型励起エネルギー移動の寄与によって増感させた。杉本らは、特開昭63-138,341号、及び同64-84,244号において、発光性色素からのエネルギー移動による分光増感を行った。アール・スタイガー (R.Steiger) らは、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Photographic Science and Engineering) 第27巻2号、第59頁 (1983年) において、ゼラチン置換シアニン色素からの、エネルギー移動による分光増感を試みた。池川らは、特開昭61-251842号において、シクロデキストリン置換色素からのエネルギー移動による分光増感を行った。

【0004】2つの別々に共役しておらず、共有結合で連結された発色団をもつ、いわゆる連結色素については、例えば米国特許2,393,351号、同2,425,772号、同2,518,732号、同2,521,944号、同2,592,196号、欧州特許565,083号などに記載されている。しかし、これらは光吸収率向上を狙ったものではなかった。積極的に光吸収率向上を狙ったものとして、ジー・ビー・バード (G. B. Bird)、エー・エル・ボロアー (A. L. Borrer) らは米国特許3,622,317号及び同3,976,493号において、複数のシアニン発色団を有する連結型増感色素分子を吸着させて光吸収率を増やし、エネルギー移動の寄与によって増感を図った。鶴飼、岡崎、杉本は特開昭第64-91134号において、少なくとも2個のスルホ基及び／又はカルボキシル基を含む実質的に非吸着性色素を少なくとも1つを、ハロゲン化銀に吸着されうる分光増感色素に結合させることを提案した。また、エム・アール・ロバーツ (M. R. Roberts) らは、米国特許4,950,587号において、シアニン色素ポリマーによる分光増感を提案した。このように、現在まで光吸収率向上のために数多くの検討が行われてきたが、いずれも高感度化効果が十分ではなく、固有減感の増大、現像抑制なども問題であった。以上の理由から、ハロゲン化銀感光材料の光吸収率を向上させ、高感度化させる分光増感技術が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光吸収率が高く高感度なハロゲン化銀写真感光材料、及び新規メチン化合物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は鋭意研究を行った結果、下記の（１）及び（２）によって達成された。

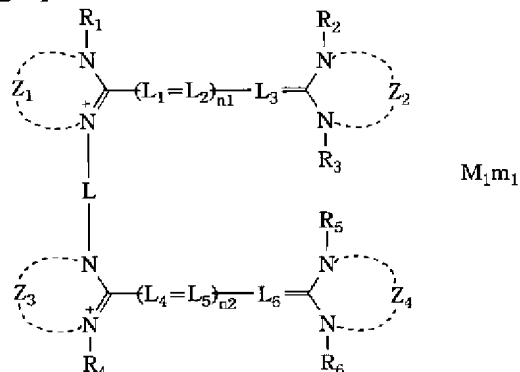
(1) 下記一般式 (I) で表される化合物を少なくとも

も一種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式 (I)

【0007】

【化2】



【0008】〔式 (I) 中、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は同じでも異なってもよく、各々5又は6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。

L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、及び L_6 はメチン基を表す。 n_1 及び n_2 は0、1、2、または3を表す。 L は2価の連結基を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は各々アルキル基を表す。但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は解離性基を全く含まないものとする。 M_1 は電荷均衡対イオンを表し、 m_1 は分子の電荷を中和するのに必要な0以上10以下の数を表す。〕

【0009】(2) 請求項1に記載の一般式 (I) で表される化合物。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明の化合物について詳細に説明する。一般式 (I) において Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 で表される5員又は6員の含窒素複素環としてはイミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、イミダゾリン核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、ピリミジン核、キナゾリン核を挙げることが出来る。好ましくはイミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、及びイミダゾリン核であり、更に好ましくはイミダゾール核及びベンゾイミダゾール核であり、特に好ましくはベンゾイミダゾール核である。

【0011】 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 で表される5員又は6員の含窒素複素環上の置換基をVとすると、Vで示される置換基としては特に制限は無いが、例えば、ハロゲン原子、(例えば塩素、臭素、沃素、フッ素)、メルカプト基、シアノ基、カルボキシ基、リン酸基、スルホ基、ヒドロキシ基、炭素数1から10、好ましくは炭素数2から8、更に好ましくは炭素数2から5のカルバモイル基(例えばメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、モルホリノカルボニル)、炭素数0から10、好ましくは炭素数2から8、更に好ましくは炭素数

2から5のスルファモイル基(例えばメチルスルファモイル、エチルスルファモイル、ピペリジノスルフォニル)、ニトロ基、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から8のアルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-フェニルエトキシ)、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から12、更に好ましくは炭素数6から10のアリールオキシ基(例えばフェノキシ、p-メチルフェノキシ、p-クロロフェノキシ、ナフトキシ)、

【0012】炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、更に好ましくは炭素数2から8のアシル基(例えばアセチル、ベンゾイル、トリクロロアセチル)、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、更に好ましくは炭素数2から8のアシルオキシ基(例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、更に好ましくは炭素数2から8のアシルアミノ基(例えばアセチルアミノ)、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から8のスルホニル基(例えばメタンスルホニル、エタンスルホニル、ベンゼンスルホニル)、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から8のスルフィニル基(例えばメタンスルフィニル、エタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル)、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から8のスルホニルアミノ基(例えばメタンスルホニルアミノ、エタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ)、

【0013】アミノ基、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から12、更に好ましくは炭素数1から8の置換アミノ基(例えばメチルアミノ、ジメチルアミノ、ベンジルアミノ、アニリノ、ジフェニルアミノ)、炭素数0から15、好ましくは炭素数3から10、更に好ましくは炭素数3から6のアンモニウム基(例えばトリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム)、炭素数0から15、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から6のヒドラジノ基(例えばトリメチルヒドラジノ基)、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から6のウレイド基(例えばウレイド基、N、N-ジメチルウレイド基)、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から6のイミド基(例えばスクシンイミド基)、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から12、更に好ましくは炭素数1から8のアルキルチオ基(例えばメチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ)、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から12、更に好ましくは炭素数6から10のアリールチオ基(例えばフェニルチオ、p-メチルフェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、2-ピリジルチオ、ナフチルチオ)、炭素数2から20、好ましくは炭素数2から12、更に好ましくは炭素数2から8のアルコキシカルボニル基(例え

10

20

30

40

50

ばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2-ベンジルオキシカルボニル)、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から12、更に好ましくは炭素数6から10のアリーロキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル)。

【0014】炭素数1から18、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から5の無置換アルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル)、炭素数1から18、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から5の置換アルキル基(例えばヒドロキシメチル、トリフルオロメチル、ベンジル、カルボキシエチル、エトキシカルボニルメチル、アセチルアミノメチル、またここでは炭素数2から18、好ましくは炭素数3から10、更に好ましくは炭素数3から5の不飽和炭化水素基(例えばビニル基、エチニル基、1-シクロヘキセニル基、ベンジリジン基、ベンジリデン基)も置換アルキル基に含まれることにする)、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、更に好ましくは炭素数6から10の置換又は無置換のアリール基(例えばフェニル、ナフチル、p-カルボキシフェニル、p-ニトロフェニル、3,5-ジクロロフェニル、p-シアノフェニル、m-フルオロフェニル、p-トリル)。

【0015】炭素数1から20、好ましくは炭素数2から10、更に好ましくは炭素数4から6の置換又は無置換のヘテロ環基(例えばピリジル、5-メチルピリジル、チエニル、フリル、モルホリノ、テトラヒドロフルフリル)が挙げられる。また、ベンゼン環やナフタレン環が縮合した構造もとることができる。さらに、これらの置換基上にさらに此処までに説明したVが置換していてもよい。置換基として好ましいものは上述のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ベンゼン環縮合であり、更に好ましくはメチル基、フェニル基、メトキシ基、窒素原子、臭素原子、沃素原子、及びベンゼン環縮合である。

【0016】一般式(I)中の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 はそれぞれアルキル基を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 で表されるアルキル基としては例えば、炭素数1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の無置換アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル)、炭素数1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の置換アルキル基が挙げられ、置換基としては前述の置換基Vの説明で記載したものなどが挙げられる。

【0017】一般式(I)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は解離性基を全く含まない。此処で言う解離性基とはプロトン解離性基すなわち酸性基をあらわし、以下に示した置換基がこれに当たる。

【0018】解離性基として好ましくは、ヒドロキシ

基、カルボキシ基、スルホ基、スルファト基、ホスホノ基、アルキルスルフォニルカルバモイル基(例えば、メタンスルフォニルカルバモイル基)、アシルカルバモイル基(例えば、アセチルカルバモイル基)、アシルスルファモイル基(例えば、アセチルスルファモイル基)、アルキルスルフォニルスルファモイル基(例えば、メタンスルフォニルスルファモイル基)が挙げられる。更に好ましくはカルボキシ基、スルホ基、スルファト基、ホスホノ基、メタンスルフォニルカルバモイル基であり、特に好ましくはカルボキシ基、スルホ基、スルファト基である。

【0019】Lは2価の連結基を表す。此の連結基は、炭素原子、窒素原子、硫黄原子、酸素原子のうち、少なくとも1種を含む原子又は原子団からなる。好ましくは、例えば、炭素数1~20のアルキレン基(例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、1-メチルエチレン、2-メチルプロピレンなどであり、置換されていてもよい。置換基としてはVの説明で記載したものなどが挙げられる。アルキレン基の間にヘテロ原子(例えば、酸素原子、硫黄原子、窒素原子)、アリール基(例えば、1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、1,2-ナフチレン)、複素環(例えば、2,3-ピリジレン)などが存在していてもよい。)、炭素数1~20のアルケニレン基(例えば、1,2-エテニレン、1-メチル-1,2-エテニレン、1,2-ジメチル-1,2-エテニレン、1,3-(1-プロペニレン)、1,4-(2-ブテニレン)などであり、置換されていてもよい。置換基としてはVの説明で記載したものなどが挙げられる。)、炭素数1~20のアルキニレン基(例えば、エチニレン、プロピニレンなどであり、置換されていてもよい。置換基としてはVの説明で記載したものなどが挙げられる。))などが挙げられる。Lとして更に好ましくは、置換及び無置換のアルキレン基、末端または内部にエーテル結合を含むアルキレン基、末端または内部にエステル結合を含むアルキレン基、及び末端または内部にアミド結合を含むアルキレン基、及び末端または内部にチオエーテル結合を含むアルキレン基であり、特に好ましくは炭素数1~10の無置換アルキレン基、末端または内部にエステル結合を含むアルキレン基、末端または内部にアミド結合を含むアルキレン基である。

【0020】 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、及び L_6 はそれぞれ独立にメチン基を表す。 L_1 ~ L_6 で表されるメチン基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えば置換又は無置換の炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、特に好ましくは炭素数1から5のアルキル基(例えば、メチル、エチル、2-カルボキシエチル)、置換または無置換の炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、更に好ましくは炭素数6から10のアリール基(例えばフェニル、o-カルボキシフ

10

20

30

40

50

ェニル)、置換または無置換の炭素数3から20、好ましくは炭素数4から15、更に好ましくは炭素数6から10の複素環基(例えばN、N-ジメチルバルビツール酸基)、ハロゲン原子、(例えば塩素、臭素、沃素、フッ素)、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から5のアルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ)、炭素数0から15、好ましくは炭素数2から10、更に好ましくは炭素数4から10のアミノ基(例えばメチルアミノ、N、N-ジメチルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ、N-メチルピペラジノ)、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から5のアルキルチオ基(例えばメチルチオ、エチルチオ、)、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から12、更に好ましくは炭素数6から10のアリールチオ基(例えばフェニルチオ、p-メチルフェニルチオ)などが挙げられる。また他のメチン基と環を形成してもよく、もしくは助色団環を形成することもできる。

【0021】 n_1 及び n_2 はそれぞれ独立に0、1、2、または3を表す。好ましくは0、1、2であり、更に好ましくは0、1である。 n_1 及び n_2 が2以上の時、メチン基が繰り返されるが同一である必要はない。

【0022】 M_1 は分子のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオンまたは陰イオンの存在を示すために式中に含まれている。典型的な陽イオンとしては、水素イオン(H^+)、アルカリ金属イオン(ナトリ

ウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン)、アルカリ土類金属イオン(例えばカルシウムイオン)などの無機イオン、アンモニウムイオン(例えばアンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン)などの有機イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオン又は有機陰イオンのいずれであってもよくハロゲン陰イオン(例えばフッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン)、置換アリールスルホン酸イオン(例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-、ロロベンゼンスルホン酸イオン)、アリールジスルホン酸イオン(例えば1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン)、アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらにイオン性ポリマー又は分子と逆電荷を有する分子を用いてもよい。 m_1 は電荷を均衡させるのに必要な数を表し、分子内で塩を形成する場合に0である。

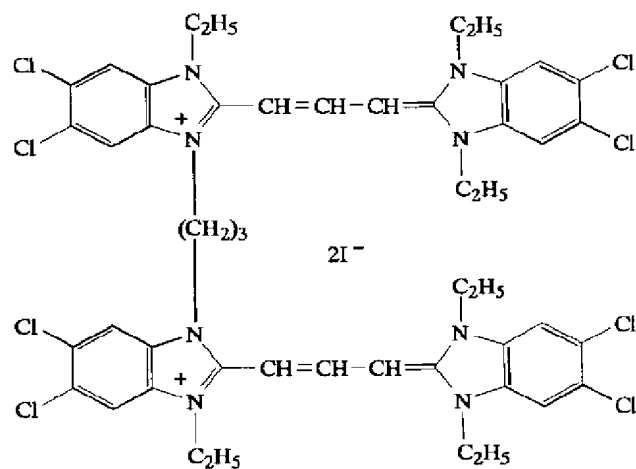
【0023】以下に本発明の一般式(I)の具体例を示すが、これにより本発明が制限されるわけではない。

【0024】

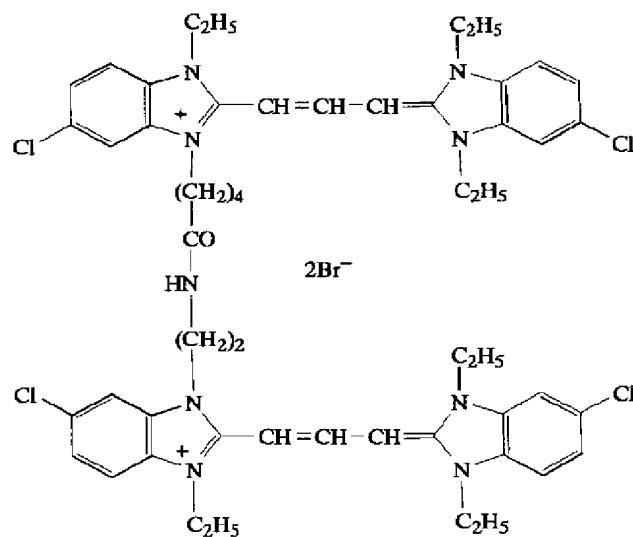
【化3】

⁹
I - 1

10



I - 2

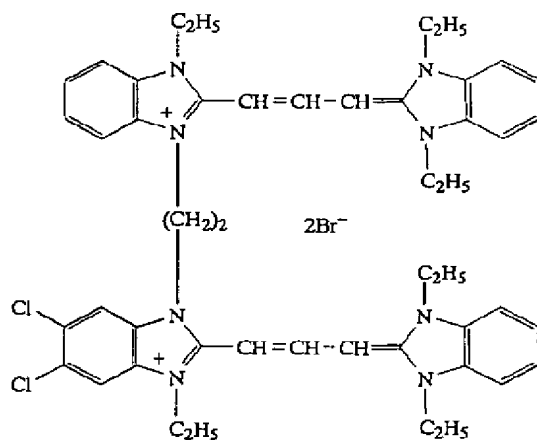


【0025】

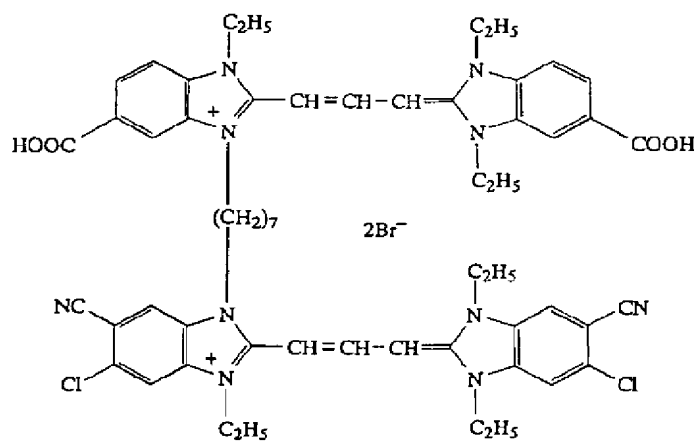
* * 【化4】

11
I-3

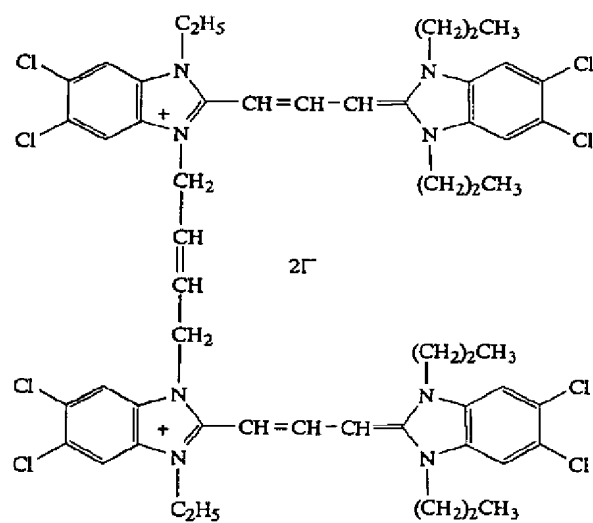
12



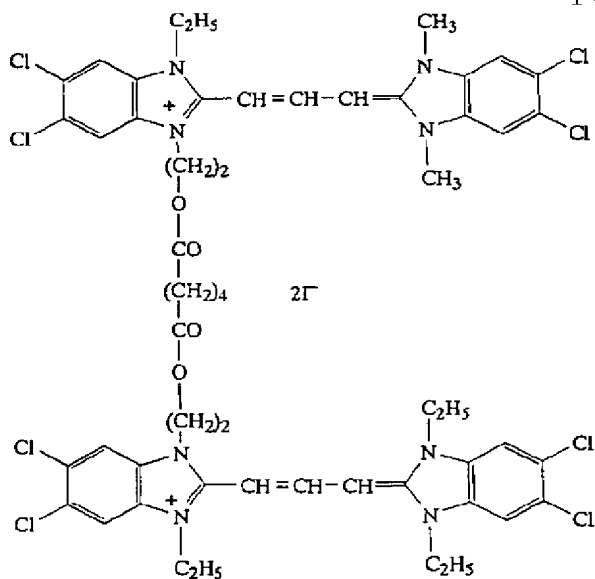
I-4



I-5



14

CC1=CN(CCC1=CC=C(Cl)Cl)C=CC=C2C=CN(C)C3=CC=C(Cl)C=C3CC2C(=O)NCCC(=O)NCC4=CN(CCC4=CC=C5C=CC=CC=C5)C=CC=C6C=CN(C)C7=CC=CC=C7CC6

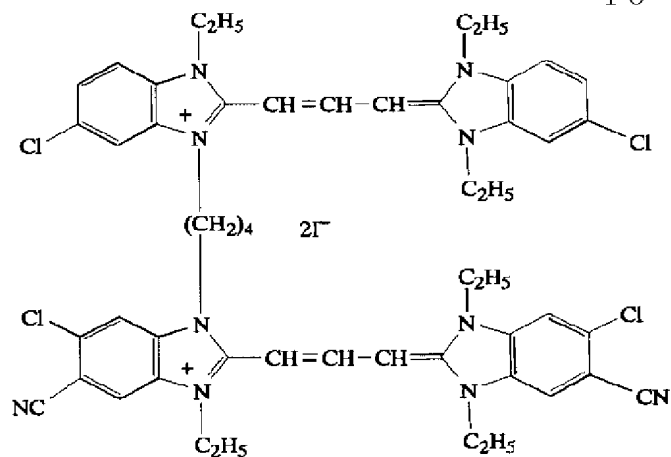
2Br^-

【 0 0 2 7 】

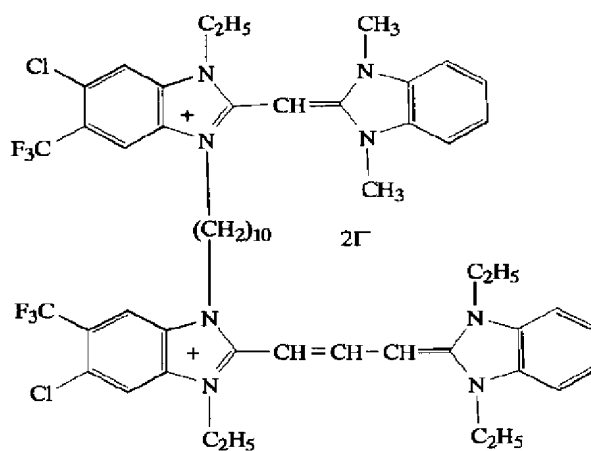
※ ※ 【化6】

15
I-8

16



I-9

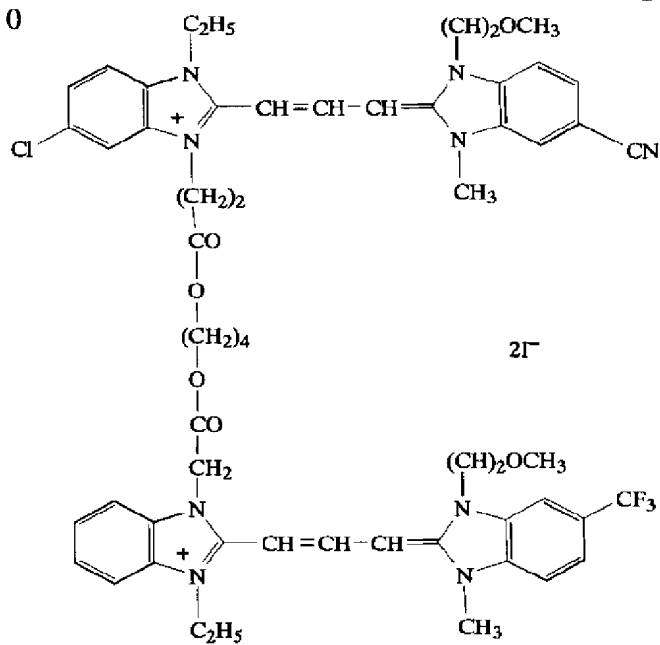


【0028】

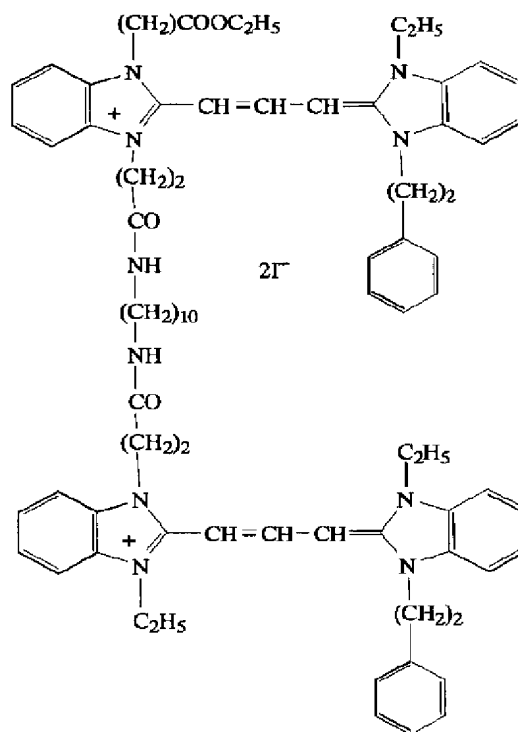
* * 【化7】

17
I-10

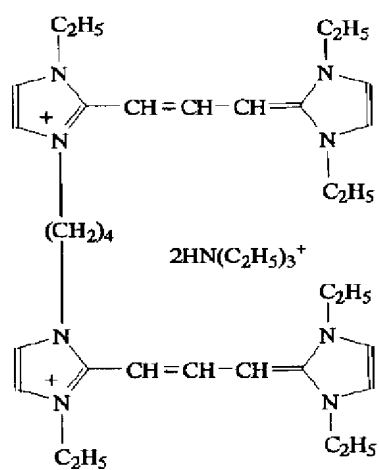
18



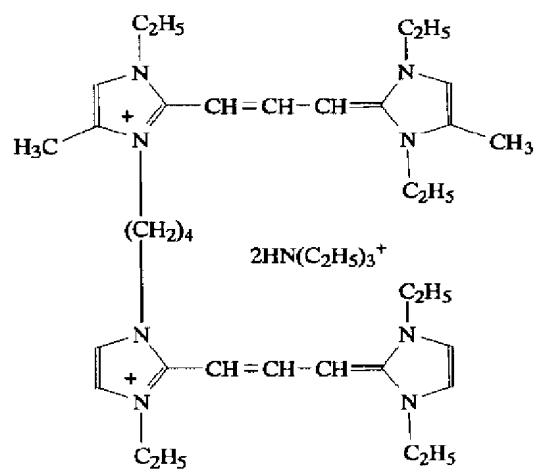
I-11



I-12

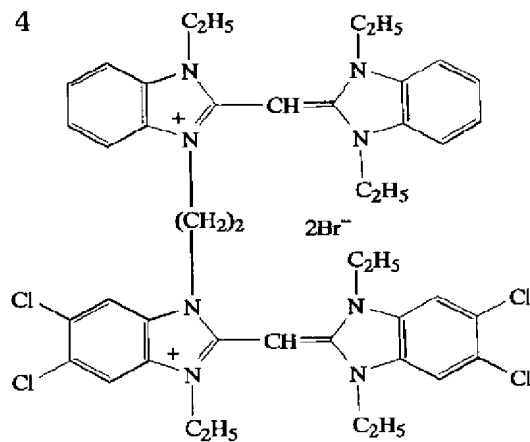


I-13

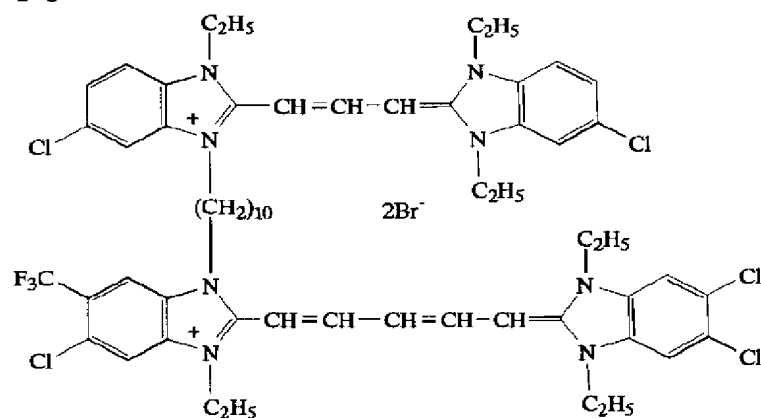


【0030】

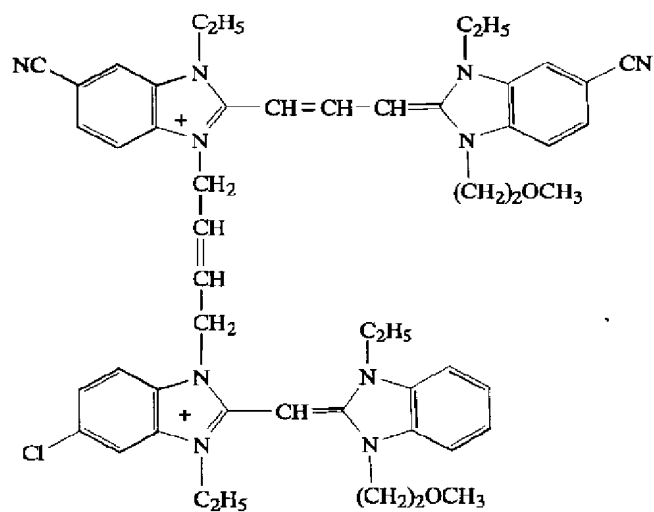
* * 【化9】

21
I-14

I-15



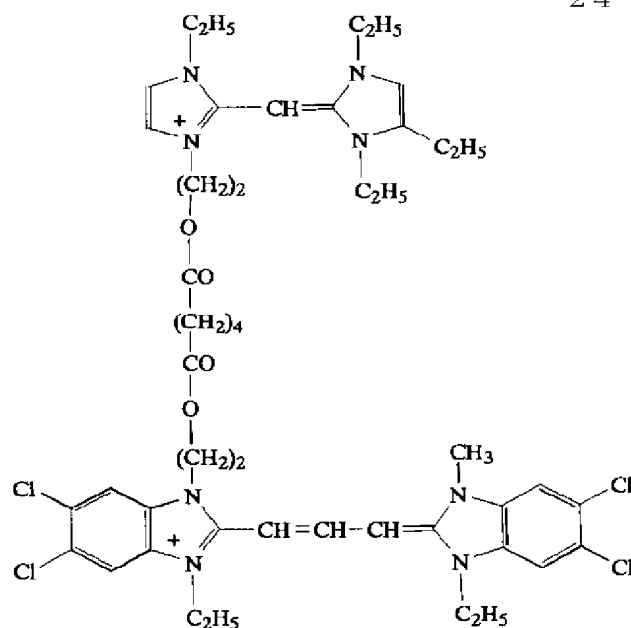
I-16



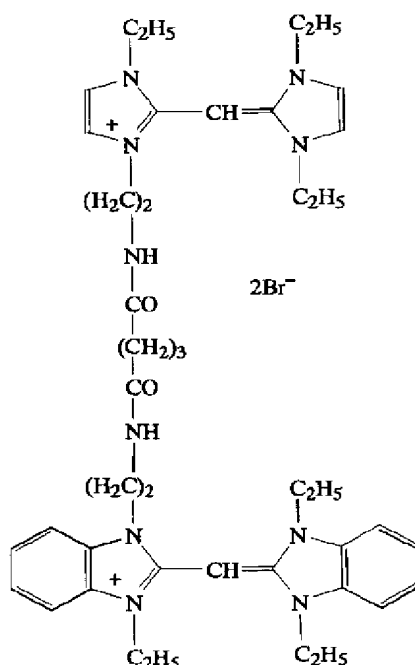
【0031】

* * 【化10】

23
I-17



I-18



【0032】本発明の一般式（I）で表される化合物は、エフ・エム・ハーマー（F.M.Harmer）著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—シアニンダイズ・アンド・リレイテッド・コンパウンズ（Heterocyclic Compounds - Cyanine Dyes and Related Compounds）」、ジョン・ウイリー・アンド・サンズ（John Wiley & Sons）社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー（D.M.Sturmer）著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー（Heterocyclic Compounds - Special Topics in Heterocyclic Chemistry）」、第18章、第14節、482から515頁、ジョン・ウイリー・アンド・サンズ（John Wiley & Sons）社—ニュ

*—ヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ（Rodd's Chemistry of Carbon Compounds）」第2版、ボリュームI V、パートB、第15章、369から422頁エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク（Elsevier Science Publishing Company Inc.）社—ニューヨーク、1977年刊などに記載の方法を参考にして合成することが出来る。

【0033】本発明の一般式（I）で表されるメチン化合物（以下、本発明のメチン化合物）は単独又は他の増感色素と組合せてハロゲン化銀写真感光材料に用いることができる。

【0034】本発明のメチン化合物（又、その他の増感

色素についても同様)を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用である事が認められている乳剤調製の如何なる工程中であってもよい。例えば、米国特許2,735,766号、同3,628,960号、同4,183,756号、同4,225,666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または/及び脱塩前の時期、脱塩工程中及び/または脱塩後から化学熟成の開始前迄の時期、特開昭58-113920号等に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後塗布迄の時期の乳剤が塗布される前なら如何なる時期、工程に於いて添加されてもよい。また、米国特許4,225,666号、特開昭58-7629号等に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせ、例えば、粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物及び化合物の組み合わせの種類をも変えて添加されてもよい。

【0035】本発明のメチン化合物の添加量としては、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズにより異なるが、ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができる。例えば、ハロゲン化銀粒子サイズが0.2~1.3 μm の場合には、ハロゲン化銀1モル当たり、 $2 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ モルの添加量が好ましく、 $7.5 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ モルの添加量がより好ましい。

【0036】本発明のメチン化合物は、直接乳剤中へ分散することができる。また、これらはまず適当な溶媒、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒などの中に溶解され、溶液の形で乳剤中へ添加することもできる。この際、塩基や酸、界面活性剤などの添加物を共存させることもできる。また、溶解に超音波を使用することもできる。また、このメチン化合物の添加方法としては米国特許第3,469,987号などに記載のごとき、該化合物を揮発性の有機溶媒に溶解し、該溶液を親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭46-24185号などに記載のごとき、水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤中へ添加する方法、米国特許第3,822,135号に記載のごとき、界面活性剤にメチン化合物を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法、特開昭51-74624号に記載のごとき、レッドシフトさせる化合物を用いて溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法、特開昭50-80826号に記載のごとき、メチン化合物を実質的に水を含まない酸に溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法などが用いられる。その他、乳剤中への添加には米国特許第2,912,343号、同3,342,605

号、同2,996,287号、同3,429,835号などに記載の方法も用いられる。

【0037】また、本発明のメチン化合物は、鮮鋭度、色分解能向上などの目的のための種々のフィルター染料、イラジェーション防止染料またはアンチハレーション用染料等として用いることができる。このメチン化合物は慣用の方法でハロゲン化銀写真感光材料層、フィルター層および/またはハレーション防止層などの塗布液に含有させることができる。染料の使用量は写真層を着色させるに充分な量でよく、当業者は容易にこの量を使用目的に応じて適宜選定できる。一般には、光学濃度が0.05ないし3.0の範囲になるように使用するのが好ましい。添加時期は塗布される前のいかなる工程でもよい。また、染料イオンと反対の荷電をもつポリマーを媒染剤として層に共存させ、これを染料分子との相互作用によって、染料を特性層中に局在化させることもできる。ポリマー媒染剤としては例えば米国特許2,548,564号、同4,124,386号、同3,625,694号、同3,958,995号、同4,168,976号、同3,445,231号に記載されているものなどを挙げることができる。

【0038】本発明における分光増感において有用な強色増感剤は、例えば米国特許3,511,664号、同3,615,613号、同3,615,632号、同3,615,641号、同4,596,767号、同4,945,038号、同4,965,182号、同4,965,182号等に記載のピリミジルアミノ化合物、トリアジニルアミノ化合物、アゾリウム化合物などであり、その使用法に関しても上記の特許に記載されている方法が好ましい。

【0039】本発明のハロゲン化銀感光材料に使用しうるハロゲン化銀は、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀および塩化銀のいずれであってもよい。好ましいハロゲン化銀は臭化銀、塩臭化銀、沃塩臭化銀、または特開平2-42号に記載されている高塩化銀である。また、以下に感光材料の構成、処理などについて述べるが、特開平2-42号に記載の構成、処理は特に高塩化銀において好ましく用いられる。また、特開昭63-264743号に記載の構成、処理は特に塩臭化銀において好ましく用いられる。

【0040】ハロゲン化銀粒子は内部と表層とが異なる相をもっている、均一な相から成っている、または潜像が主として表面に形成されるような粒子(例えばネガ型感光材料)でもよく、粒子内部に主として形成されるような粒子(例えば、内部潜像型感光材料)、または予めかぶらせた粒子(例えば直接ポジ型感光材料)であってもよい。前記の種々のハロゲン組成、晶癖、粒子内構造、形状および分布を有するハロゲン化銀粒子は、各種用途の感光性写真材料(要素)に於て使用される。

【0041】写真感光材料中のハロゲン化銀粒子は、立

方体、14面体、菱12面体のような規則的(regular)な結晶体を有するものでもよく、また球状、平板状などのような変則的(irregular)な結晶形をもつもの、あるいはこれらの結晶形の複合形をもつものでもよい。種々の結晶形の粒子の混合から成ってもよい。

【0042】本発明の写真感光材料においては、乳剤層を形成するハロゲン化銀粒子のアスペクト比が3以上100以下である場合が好ましい。ここでのアスペクト比が3以上100以下であるとは、アスペクト比(ハロゲン化銀粒子の円相当直径/粒子厚み)が3以上100以下のハロゲン化銀粒子が乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上存在することを意味する。アスペクト比は好ましくは3以上20以下、最も好ましくは4以上12以下である。平板状粒子はガフト著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング

(Gutoff, Photographic Science and Engineering), 第14巻、248～257頁(1970年); US4,434,226号、同4,414,310、同4,433,048、同4,439,520及びGB2,112,157に記載の方法により簡単に調整できる。本発明の写真感光材料においては、その存在率が70%以上、特に好ましくは85%以上である。

【0043】本発明のメチン化合物は、増感剤、増感色素、フィルター、アンチハレーションあるいはイラジェーション防止等の目的で下記の如き用途の感光材料に用いられる。これらの色素は感光性乳剤層以外に、中間層、保護層、バック層など所望の層に添加できる。本発明のメチン化合物は、種々のカラー及び白黒用のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる。さらに詳しくは、カラーポジ用感光材料、カラーネガ用感光材料、カラー反転用感光材料(カプラーを含む場合もあり、含まぬ場合もある)、直接ポジ用ハロゲン化銀写真感光材料、製版用写真感光材料(例えばリスフィルム、リスデューブフィルムなど)、陰極線管ディスプレイ用感光材料、X線記録用感光材料(特にスクリーンを用いる直接及び間接撮影用材料)、銀塩拡散転写プロセス(Silver Salt diffusion transfer process)に用いられる感光材料、カラー拡散転写プロセスに用いる感光材料、ダイ・トランスファー・プロセス(inhibition process)に用いる感光材料、銀色素漂白法に用いる感光材料、熱現像用感光材料等に用いられる。

【0044】本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、ビー・グラフキデス(P. Glafkides)著「シミー・エ・フィジーク・フォトグラフィック(Chimie et Physique Photographique)」(ポールモンテル(Paul Montel)社刊、1967年)、ジー・エフ・デフェイン(G.F. Duffin)著「フォトグラフィック・エマルジョン・ケミストリー(Photographic Emulsion Chemistry)」(ザ・フォーカルプレス(The Focal Press)刊、1966年)、ヴィ・エル・ツエリクマンら(V.L. Zelikman et al.)著「メーキング・アンド・コーティング・フォトグラフィック・

エマルジョン(Making and Coating Photographic Emulsion)」(ザ・フォーカルプレス(The Focal Press)刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0045】またハロゲン化銀粒子の形成時には粒子の成長をコントロールするためにハロゲン化銀溶剤として例えばアンモニア、ロダンカリ、ロダンアンモン、チオエーテル化合物(例えば米国特許第3,271,157号、同3,574,628号、同3,704,130号、同4,297,439号、同4,276,374号など)、チオン化合物(例えば特開昭53-144319号、同53-82408号、同55-77737号など)、アミン化合物(例えば特開昭54-100717号など)などを用いることができる。ハロゲン化銀粒子形成または物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩または鉄錯塩などを共存させてもよい。本発明に用いられる内部潜像型ハロゲン化銀乳剤としては例えば米国特許2,592,250号、同3,206,313号、同3,447,927号、同3,761,276号、及び同3,935,014号等に記載があるコンバージョン型ハロゲン化銀乳剤、コア/シェル型ハロゲン化銀乳剤、異種金属を内蔵させたハロゲン化銀乳剤を挙げることができる。

【0046】ハロゲン化銀乳剤は、通常は化学増感される。化学増感のためには、例えば、エイチ・フリーザー(H. Frieser)編「ディ・グランドラーゲン・デア・フォトグラフィッシェン・プロヴェッセ・ミット・ジルベルハロゲニデン(Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden)」、アカデミッシェ・フェアラース社(Akademische Verlagsgesellschaft)社、(1968年)675～734頁に記載の方法を用いることができる。すなわち、活性ゼラチンや銀と反応し得る硫黄を含む化合物(例えば、チオ硫酸塩、チオ尿素類、メルカプト化合物類、ローダニン類)を用いる硫黄増感法; セレン増感法; 還元性物質(例えば、第一すず塩、アミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物)を用いる還元増感法; 貴金属化合物(例えば、金錯塩のほか、Pt、Ir、Pdなどの周期律表VIII族の金属の錯塩)を用いる貴金属増感法等を単独または組合せて用いることができる。

【0047】本発明に用いられる写真感光材料には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類たとえば米国特許第3,954,478号、同4,942,721号、特開昭59-191032号などに記載されているベンゾチアゾリウム塩、また特公昭59-26731号に記載されているその開環体、ニト

ロインダゾール類、トリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ベンズイミダゾール類（特にニトロ-またはハロゲン置換体）；ヘテロ環メルカプト化合物類たとえばメルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）、メルカプトピリミジン類；カルボキシル基やスルホン基などの水溶性基を有する上記のヘテロ環メルカプト化合物類；チオケトン化合物たとえばオキサゾリンチオン；アザインデン類たとえばテトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）；ベンゼンチオスルホン酸類；ベンゼンスルフィン酸；特開昭62-87957号に記載されているアセチレン化合物等；などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

【0048】本発明のハロゲン化銀写真感光材料はシアンカプラー、マゼンタカプラー、イエローカプラーなどのカラーカプラー及びカプラーを分散する化合物を含むことができる。すなわち発色現像処理において芳香族1級アミン現像薬（例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）との酸化カップリングによって発色しうる化合物を含んでもよい。例えば、マゼンタカプラーとして、5-ピラゾロンカプラー、ピラゾロベンズイミダゾールカプラー、シアノアセチルクマロンカプラー、開鎖アシルアセトニトリルカプラー等があり、イエローカプラーとして、アシルアセトアミドカプラー（例えばベンゾイルアセトアニリド類、ピバロイルアセトアニリド類）等があり、シアンカプラーとして、ナフトールカプラーおよびフェノールカプラー等がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水基を有する非拡散のものが望ましい。カプラーは銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。また色補正の効果をもつカラードカプラー、あるいは現像にともなって現像抑制剤を放出するカプラー（いわゆるDIRカプラー）であってもよい。またDIRカプラー以外にも、カップリング反応の生成物が無色であって現像抑制剤を放出する無呈色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

【0049】本発明の写真感光材料には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、例えばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフォリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、3-ピラゾリドン類などを含んでもよい。本発明のハロゲン化銀感光材料にはフィルター染料として、あるいはイラジェーション防止その他の種々の目的で、本発明のメチン化合物以外に、種々の染料を含んでもよい。この様な染料には、例えば英国特許第506, 385号、同1, 17

7, 429号、同1, 311, 884号、同1, 338, 799号、同1, 385, 371号、同1, 467, 214号、同1, 433, 102号、同1, 553, 516号、特開昭48-85130号、同49-114420号、同52-117123号、同55-161233号、同59-111640号、特公昭39-22069号、同43-13168号、同62-273527号、米国特許第3, 247, 127号、同3, 469, 985号、同4, 078, 933号等に記載されたピラズロン核やバルビツール酸核を有するオキシノール染料、米国特許第2, 533, 472号、同3, 379, 533号、英国特許第1, 278, 621号、特開平1-134447号、同1-183652号等記載されたその他のオキシノール染料、英国特許第575, 691号、同680, 631号、同599, 623号、同786, 907号、同907, 125号、同1, 045, 609号、米国特許第4, 255, 326号、特公昭59-211043号等に記載されたアゾ染料、特開昭50-100116号、同54-118247号、英国特許第2, 014, 598号、同750, 031号等に記載されたアゾメチン染料、米国特許第2, 865, 752号に記載されたアントラキノン染料、米国特許第2, 533, 009号、同2, 688, 541号、同2, 538, 008号、英国特許第584, 609号、同1, 210, 252号、特開昭50-40625号、同51-3623号、同51-10927号、同54-118247号、特公昭48-3286号、同59-37303号等に記載されたアリーリデン染料、特公昭28-3082号、同44-16594号、同59-28898号等に記載されたスチリル染料、英国特許第446, 583号、同1, 335, 422号、特開昭59-228250号等に記載されたトリアリールメタン染料、英国特許第1, 075, 653号、同1, 153, 341号、同1, 284, 730号、同1, 475, 228号、同1, 542, 807号等に記載されたメロシアニン染料、米国特許第2, 843, 486号、同3, 294, 539号、特開平1-291247号等に記載されたシアニン染料などが挙げられる。

【0050】このような染料の拡散を防止するために以下の方法を用いることができる。例えば、解離したアニオン性染料と反対の電荷をもつ親水性ポリマーを媒染剤として層に共存させ、染料分子との相互作用によって染料を特定層中に局在化させる方法が、米国特許2, 548, 564号、同4, 124, 386号、同3, 625, 694号等に開示されている。また、水に不溶性の染料固体を用いて特定層を染色する方法が、特開昭56-12639号、同55-155350号、同55-155351号、同63-27838号、同63-197943号、欧州特許第15, 601号等に記載されている。また、染料が吸着した金属塩微粒子を用いて特定層

を染色する方法が米国特許第2,719,088号、同2,496,841号、同2,496,843号、特開昭60-45237号等に開示されている。

【0051】本発明の写真感光材料には塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止および写真特性改良（たとえば現像促進、硬調化、増感）など種々の目的で種々の界面活性剤を含んでもよい。本発明を実施するに際しては、その他添加剤がハロゲン化銀乳剤または他の親水性コロイドと共に用いられる、例えば、退色防止剤、無機もしくは有機の硬膜剤、色カブリ防止剤、紫外線吸収剤、媒染剤、可塑剤、ラテックスポリマー、マット剤などを挙げることができる。具体的には、リサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure）Vol. 176（1978、XI）、D-17643などに記載されている。また、本発明に用いられる写真感光材料には、保護コロイドとしてゼラチン等の親水性ポリマーが用いられる。完成（finished）ハロゲン化銀乳剤等は、適切な支持体、例えばバライタ紙、レジコート紙、合成紙、トリアセテートフィルム、ポリエチレンテレフレートフィルム、その他のプラスチックベースまたはガラス板の上に塗布される。

【0052】写真像を得るための露光は通常の方法を用いて行なえばよい。すなわち、自然光（日光）、タングステン電灯、蛍光灯、水銀灯、キセノンアーク灯、炭素アーク灯、キセノンフラッシュ灯、陰極線管フライングスポットなどの公知の多種の光源をいずれでも用いることができる。露光時間は通常カメラで用いられる1/1000秒から1秒の露光時間はもちろん、1/1000秒より短い露光、たとえばキセノン閃光灯や陰極線管を用いた1/10⁴～1/10⁶秒の露光を用いることもできるし、1秒より長い露光を用いることもできる。必要に応じて色フィルターで露光に用いられる光の分光組成を調節することができる。露光にレーザー光を用いることもできる。また電子線、X線、 γ 線、 α 線などによって励起された蛍光体から放出する光によって露光されてもよい。本発明を用いて作られる感光材料の写真処理には、例えばリサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure）176号第28～30頁（RD-17643）に記載されているような、公知の方法及び公知の処理液のいずれをも適用することができる。この写真処理は、目的に応じて、銀画像を形成する写真処理（黑白写真処理）、あるいは色素像を形成する写真処理（カラー写真処理）のいずれであってもよい。処理温度は普通18℃から50℃の間に選ばれるが、18℃より低い温度または50℃を越える温度としてもよい。

【0053】本発明で用いてもよい磁気記録を担持したハロゲン化銀写真感光材料（以下「感材」ともいう。）は、特開平6-35118号、特開平6-17528号、発明協会公開技報94-6023に詳細に記載される予め熱処理したポリエステル薄膜支持体、例えば、

ポリエチレン芳香族ジカルボキシレート系ポリエステル支持体で、50 μ m～300 μ m、好ましくは50 μ m～200 μ m、より好ましくは80～115 μ m、特に好ましくは85～105 μ mを40℃以上、ガラス転移温度以下の温度で1～1500時間熱処理（アニール）し、特公昭43-2603号、特公昭43-2604号、特公昭45-3828号記載の紫外線照射、特公昭48-5043号、特開昭51-131576号等に記載のコロナ等の表面処理し、USP5,326,689号に記載の下塗りを行い必要に応じUSP2,761,791に記載された下引き層を設け、特開昭59-23505号、特開平4-195726号、特開平6-59357号記載の強磁性体粒子を塗布すれば良い。なお、上述した磁性層は特開平4-124642号、特開平4-124645号に記載されたストライプ状でも良い。更に、必要に応じ、特開平4-62543号の帯電防止処理をし、最後にハロゲン化銀乳剤を塗布した物を用いる。ここで用いるハロゲン化銀乳剤は特開平4-166932号、特開平3-41436号、特開平3-41437号を用いる。

【0054】こうして作る感材は特公平4-86817号記載の製造管理方法で製造し、特公平6-87146号記載の方法で製造データを記録するのが好ましい。その後、またはその前に、特開平4-125560号に記載される方法に従って、従来の135サイズよりも細幅のフィルムにカットし、従来より小さいフォーマット画面にマッチするようにパーフォレーションを小フォーマット画面当たり片側2穴せん孔する。こうして出来たフィルムは特開平4-157459号のカートリッジ包装体や特開平5-210202号実施例の図9記載のカートリッジ、またはUSP4,221,479号、フィルムパトローネやUSP4,834,306号、US4,834,366号、USP5,226,613号、USP4,846,418号記載のカートリッジに入れて使用する。ここで用いるフィルムカートリッジまたはフィルムパトローネはUSP4,848,693号、USP5,317,355号の様にベロが収納できるタイプが光遮光性の観点で好ましい。さらには、USP5,296,886号の様なロック機構を持ったカートリッジやUSP5,347,334号に記載される使用状態が表示されるカートリッジ、二重露光防止機能を有するカートリッジが好ましい。また、特開平6-85128号に記載の様にフィルムを単にカートリッジに差し込むだけで容易にフィルムが装着されるカートリッジを用いても良い。

【0055】こうして作られたフィルムカートリッジは次に述べるカメラや現像機、ラボ機器を用いて合目的に撮影、現像処理、色々な写真の楽しみ方に使用できる。例えば、特開平6-8886号、特開平6-99908号に記載の簡易装填式のカメラや特開平6-57398

10

20

30

40

50

号、特開平6-101135号記載の自動巻き上げ式カメラや特開平6-205690号に記載の撮影途中でフィルムの種類を取り出し交換できるカメラや特開平5-293138号、特開平5-283382号に記載の撮影時の情報、例えば、パノラマ撮影、ハイヴィジョン撮影、通常撮影（プリントアスペクト比選択の出来る磁気記録可能）をフィルムに磁気記録出来るカメラや特開平6-101194号に記載の二重露光防止機能を有するカメラや特開平5-150577号に記載のフィルム等の使用状態表示機能の付いたカメラなどを用いるとフィルムカートリッジ（バトロネ）の機能を充分発揮できる。この様にして撮影されたフィルムは特開平6-222514号、特開平6-222545号に記載の自現機で処理するか、処理の前または最中または後で特開平6-95265号、特開平4-123054号に記載のフィルム上の磁気記録の利用法を用いても良いし、特開平5-19364号記載のアスペクト比選択機能を利用しても良い。

【0056】現像処理する際シネ型現像であれば、特開

平5-119461号記載の方法でスプライスして処理する。また、現像処理する際または後、特開平6-148805号記載のアッタチ、デタッチ処理する。こうして処理した後で、特開平2-184835号、特開平4-186335号、特開平6-79968号に記載の方法でカラーペーパーへのバックプリント、フロントプリントを経てフィルム情報をプリントへ変換しても良い。更には、特開平5-11353号、特開平5-232594号に記載のインデックスプリント及び返却カートリッジと共に顧客に返却しても良い。

【0057】

【実施例】以下に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

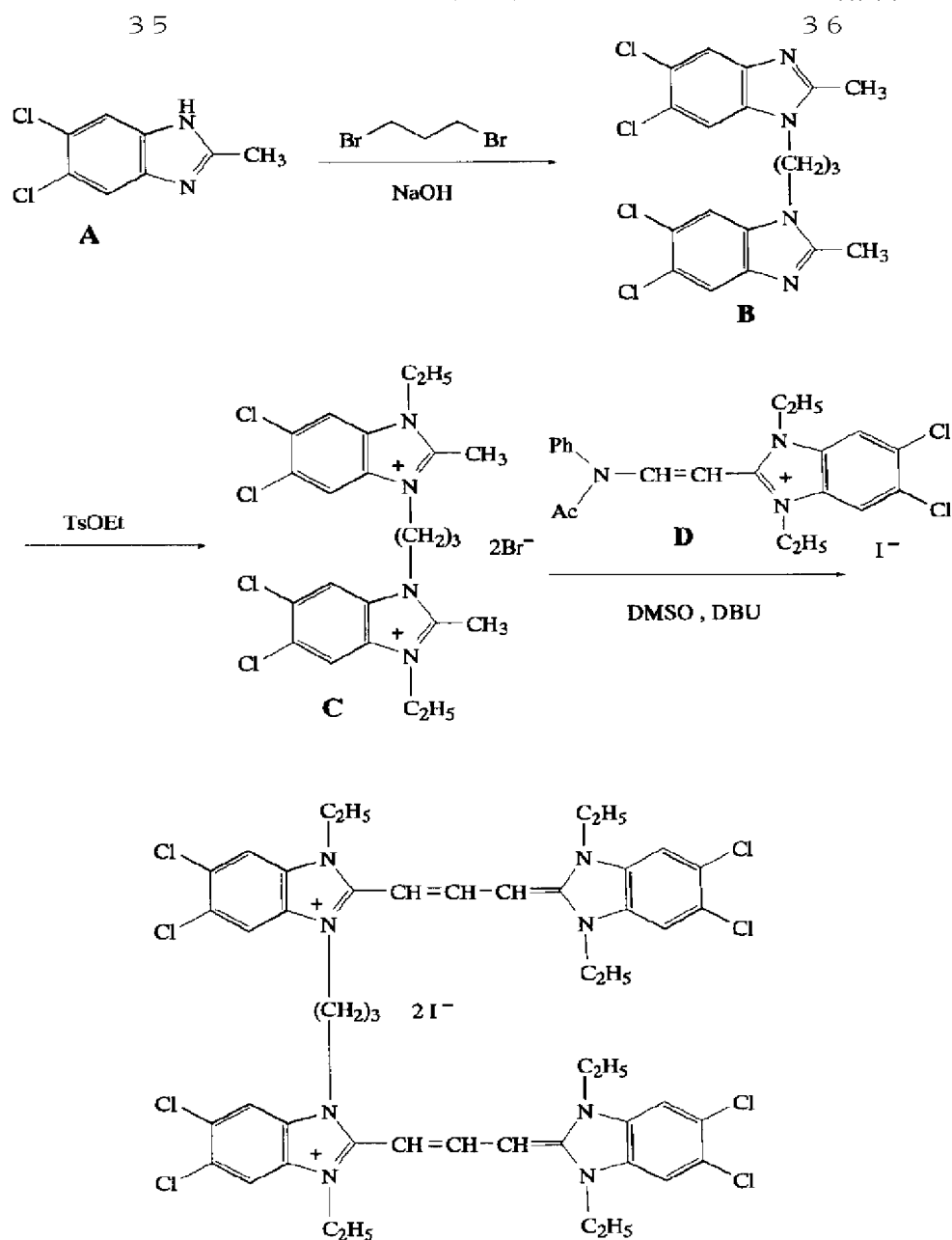
実施例1 (I-1)の合成

下記スキーム1のルートで合成した。

スキーム1

【0058】

【化11】



(I - 1)

【0059】5, 6-ジクロロ-2-メチルベンゾチアゾール(A) 3 gと1, 3-ジブロモプロパン1, 5 gをアセトニトリル20 mlに溶かした。これに、水酸化ナトリウム0, 72 gの水溶液(水7 ml)を加え、3日間室温で攪拌した。析出した結晶を濾取し、得られた結晶をメタノールとクロロホルムの混合溶媒で加熱溶解し、常圧濃縮再結晶により、化合物Bを1, 45 g(収率65%)を得た。化合物B 1, 3 gとp-トルエンスルホン酸エチル1, 8 gを混ぜ、160℃で5時間攪拌した後、酢酸エチル100 mlを加え室温で1時間攪拌した。結晶を濾過、乾燥し、化合物C 2, 03 g(収率66%)を得た。化合物C 1, 5 gと化合物D 1, 8 gを混ぜ、DMSO 8, 7 mlを加えて室温で10分間

* 攪拌した。これに1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕-7-ウンデセン (DBU) 2. 27 mlと無水酢酸0. 5 mlを順次加えた後、室温で2. 5時間攪拌した。これにアセトン50 mlと酢酸エチル100 mlを加え、室温で更に1時間攪拌した後結晶を濾取し、アセトンで洗浄した。この結晶をメタノール50 mlに加熱溶解した後、アセトニトリル70 mlを加え常圧で加熱濃縮し放置すると結晶が徐々に析出してきた。この結晶を濾過し、デシケーター中減圧乾燥することにより連結色素I-1を480 mg得た。(収率13%, 融点286°C, $\lambda_{\text{MAX}} = 485. 4 \text{ nm}$, $\epsilon = 1. 68 \times 10^5$; 及び $\lambda_{\text{MAX}} = 518. 1 \text{ nm}$, $\epsilon = 1. 31 \times 10^5$)

【0060】実施例2

(1) 乳剤の調製

平均分子量15000のゼラチンを含む水溶液(水1200ml、ゼラチン7.0g、KBr4.5gを含む)を30℃に保って攪拌しながら、1.9M AgNO₃水溶液と1.9M KBr水溶液を25ml/minで70秒間のダブルジェット法により添加して平板状粒子の核を得た。この乳剤の内400mlを種晶とし、これに不活性ゼラチン水溶液650ml(ゼラチン20g、KBr1.2gを含む)を添加して75℃に昇温し、40分間熟成した。

そしてAgNO₃水溶液(AgNO₃ 1.7gを含む)を1分30秒間かけて添加し、続いてNH₄NO₃(50wt%)水溶液7.0mlとNH₃(25wt%)7.0mlを添加し、さらに40分間熟成した。

【0061】次に乳剤をHNO₃(3N)でpH7にしてKBr1.0gを添加した後、1.9M AgNO₃水溶液366.5mlとKBr水溶液を、続いて1.9M AgNO₃水溶液53.6mlとKBr(KIを33.3m*

*0.1%含む)水溶液を、そして1.9M AgNO₃水溶液160.5mlとKBr水溶液をpAgを7.9に保ちながら添加して、乳剤1を得た。

【0062】得られた乳剤1は、中間殻に沃化銀含有率が最も高い領域を有する三重構造粒子であり、アスペクト比の平均が2.8であり、アスペクト比3以上の平板状粒子の全投影面積に占める割合は26%であった。粒子サイズの変動係数は7%であり、粒子サイズの平均は球相当径で0.98μmであった。

10 【0063】乳剤1を通常のプロセスレーション法により脱塩後、銀1molに対して増感色素を添加し、その存在下で金・硫黄・セレン増感を最適に行った。

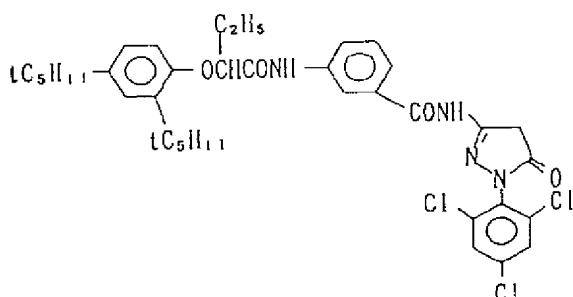
【0064】(2) 塗布試料の作製

下塗り層を設けてあるトリアセチルセルロースフィルム支持体に、表1に示すような乳剤層および保護層を塗布し、試料101~109を作成した。

【0065】

【表1】

表1 乳剤塗布条件

(1) 乳剤層	
・乳剤・・・乳剤1(使用色素は表2参照)	
(銀 2.1×10^{-2} モル/m ²)	
・カプラー(1.5×10^{-3} モル/m ²)	
	
・トリクレジルフォスフェート	(1.10g/m ²)
・ゼラチン	(2.30g/m ²)
(2) 保護層	
・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-ス- トリアジンナトリウム塩	(0.08g/m ²)
・ゼラチン	(1.80g/m ²)

【0066】調整した塗布試料は積分球付き日立製作所製分光光度計U-3410を用いて吸収スペクトルを測定した。350nmより長波長側における吸収強度を横軸(eV)に対して積分した値Sを求めた。試料101及び105の値Sを1.00として相対値で表した。結※

※果を表2に示す。これらの試料にセンシトメトリ用露光(1/100秒)を与え、下記のカラー現像処理を行った。

【0067】

処理方法

39	40
工程	タンク容量
発色現象	20リットル
漂 白	40リットル
水 洗	20リットル
定 着	30リットル
水洗(1)	10リットル
	(2) から(1) へ の向流配管方式
水洗(2)	10リットル
安 定	10リットル
乾 燥	

補充量は35mm巾 1m長さ当たり

【0068】次に、処理液の組成を記す。

(発色現象液)	母液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0	1.1
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	3.0	3.2
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.4	0.7
ヨウ化カリウム	1.5 mg	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	2.8
4-[N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルア ミノ]-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5	5.5
水を加えて	1.0リットル	1.0 リットル
pH	10.05	10.05

【0069】

(漂白液)	母液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄ナトリウム三水塩	100.0	120.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0	11.0
臭化アンモニウム	140.0	160.0
硝酸アンモニウム	30.0	35.0
アンモニア水 (27%)	6.5 ml	4.0ml
水を加えて	1.0リットル	1.0 リットル
pH	6.0	5.7

【0070】

(定着液)	母液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩	0.5	0.7
亜硫酸ナトリウム	7.0	8.0
重亜硫酸ナトリウム	5.0	5.5
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (70%)	170.0ml	200.0 ml
水を加えて	1.0リットル	1.0 リットル
pH	6.7	6.6

【0071】

(安定液)	母液 (g)	補充液 (g)
ホルマリン (37%)	2.0ml	3.0ml
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニル エーテル (平均重合度10)	0.3	0.45
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05	0.08
水を加えて	1.0リットル	1.0 リットル
pH	5.8-8.0	5.8-8.0

【0072】処理済みの試料を緑色フィルターで濃度測*50*定した。感度は被り濃度より0.2高い濃度を与える露

光量の逆数で定義し、各試料の感度は試料101及び105の値を100とした相対値で表した。各試料に使用した乳剤およびメチン化合物種と各試料の感度の結果を*

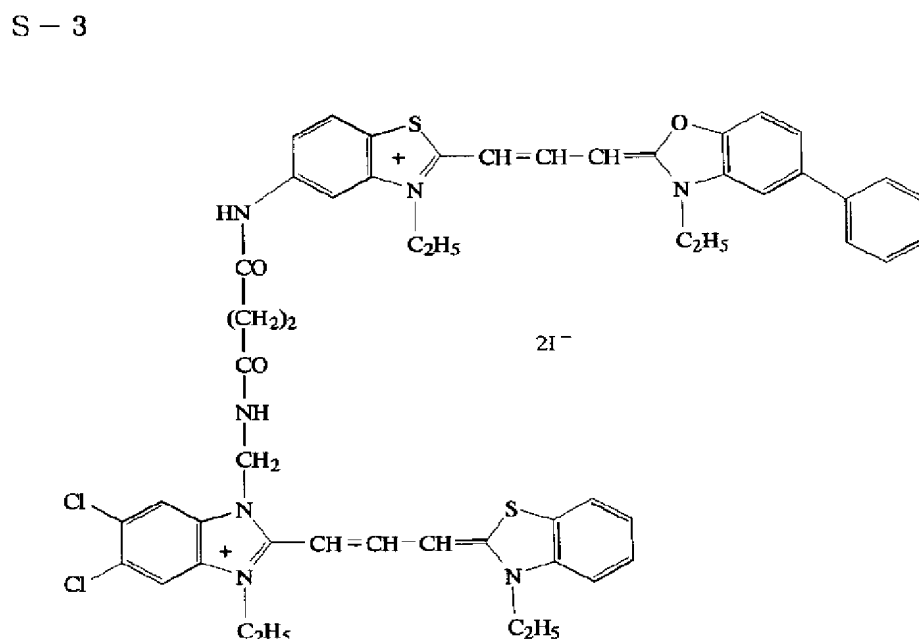
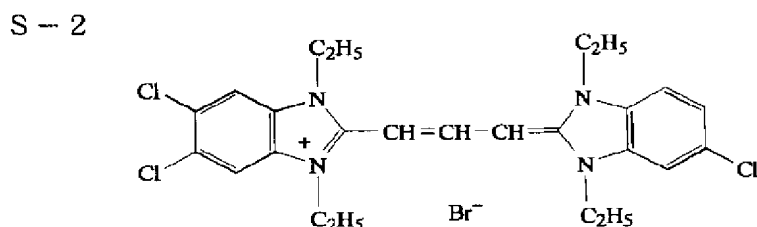
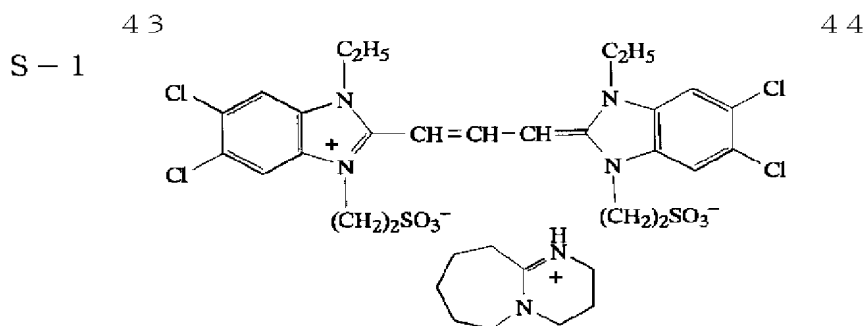
*後掲の表2に示す。
【0073】
【表2】

表2

試料No.	添加量 (mol/Agmol)	増感色素	S	相対感度	備考
101	4.0×10^{-4}	S-1	1.00 (基準)	100 (基準)	比較
102	8.0×10^{-4}	"	1.09	98	"
103	2.0×10^{-4}	I-1	1.10	112	本発明
104	4.0×10^{-4}	"	1.71	155	"
105	4.0×10^{-4}	S-2	1.00 (基準)	100 (基準)	比較
106	8.0×10^{-4}	"	1.10	96	"
107	4.0×10^{-4}	S-3	1.21	110	"
108	2.0×10^{-4}	I-4	1.22	118	本発明
109	4.0×10^{-4}	"	2.05	198	"

【0074】

※ ※【化12】



【0075】表2より、本発明の試料は高感度で、かつハロゲン化銀乳剤中における光の吸収率が大いことがわかる。

【0076】実施例3

(1) 乳剤2の調製

平均分子量15000のゼラチンを含む水溶液(水1200ml、ゼラチン7.0g、KBr4.5gを含む)を30℃に保って攪拌しながら、1.9MのAgNO₃水溶液と1.9MのKBr水溶液を25ml/minで70秒間のダブルジェット法により添加して平板状粒子の核を得た。この乳剤の内350mlを種品とし、これに不活性ゼラチン水溶液650ml(ゼラチン20g、KBr1.2gを含む)を添加して75℃に昇温し、40分間熟成した。そしてAgNO₃水溶液(AgNO₃ 1.7gを*

含む)を1分30秒間かけて添加し、続いてNH₄NO₃(50wt%)水溶液6.2mlとNH₃(25wt%)

6.2mlを添加し、さらに40分間熟成した。次に乳剤をHNO₃(3N)でpH7にしてKBr1.0gを添加した後、1.9MのAgNO₃水溶液366.5mlとKBr水溶液を、続いて1.9MのAgNO₃水溶液53.6mlとKBr(KIを33.3mol%を含む)水溶液を、そして1.9MのAgNO₃水溶液160.5mlとKBr水溶液をpAgを8.3に保ちながら添加して、乳剤2を得た。得られた乳剤2は、中間殻に沃化銀含有率が最も高い領域を有する三重構造粒子であり、アスペクト比の平均が6.7であり、アスペクト比6以上の平板状粒子の全投影面積に占める割合は80%、アスペクト比3以上100以下の平板状粒子の全投影面積に

占める割合は約95%であった。粒子サイズの変動係数は11%であり、粒子サイズの平均は球相当径で1.00 μ mであった。乳剤2を通常のフロキュレーション法により脱塩後、銀1molに対して5.4 $\times 10^{-4}$ mol（飽和被覆の80%）の増感色素を添加し、その存在下で金・硫黄・セレン増感を最適に行った。

【0077】(2)塗布試料の作製

下塗り層を設けてあるトリアセチルセルロースフィルム支持体に、乳剤2を用いて実施例2と同様な乳剤層および保護層を塗布し、試料201～209を作成した。こ

表3

試料No.	添加量 (mol/Agmol)	増感色素	S	相対感度	備考
201	4.0 $\times 10^{-4}$	S-1	1.00 (基準)	100 (基準)	比較
202	8.0 $\times 10^{-4}$	"	0.99	95	"
203	2.0 $\times 10^{-4}$	I-1	1.05	103	本発明
204	4.0 $\times 10^{-4}$	"	1.61	157	"
205	4.0 $\times 10^{-4}$	S-2	1.00 (基準)	100 (基準)	比較
206	8.0 $\times 10^{-4}$	"	1.10	98	"
207	4.0 $\times 10^{-4}$	S-3	1.19	116	"
208	2.0 $\times 10^{-4}$	I-4	1.21	115	本発明
209	4.0 $\times 10^{-4}$	"	1.92	188	"

【0079】表3より、本発明の試料は、アスペクト比3以上の乳剤でより高感度化し、かつ光の吸収率が高いことが分かる。

【0080】実施例4

以下に記載する方法で、乳剤3～16及び試料301～340を作製し、感度を求めた結果を表4に示した。

【0081】乳剤3

特開平8-29904号の実施例5の乳剤Dと同様に平板状沃臭化銀を調製して、乳剤3とした。多層カラー感光材料は特開平8-29904号の実施例5の試料101に従い同様に作製した。特開平8-29904号の実施例5の試料101における第9層の乳剤Hを乳剤3に置き換え、Ex S-4, 5, 6をS-1もしくは本発明の増感色素(I-1)に置き換え、た試料を試料301～304とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士フイルム株式会社)の光に光学ウエッジと緑色フィルターを通して1/100秒露光を与え、特開平8-29904号の実施例1処理工程と処理液を用いて発色現像処理をしてマゼンタ濃度の測定を行った。感度は被り濃度+0.2の濃度を与えるのに必要な露光量の逆数を求め、試料301の感度を100とする相対値で表示した。

【0082】乳剤4～7

特開平7-92601号の実施例1の乳剤1とは、分光増感色素をS-1もしくは本発明の増感色素(I-1)に置き換えたことのみ異なる14面体沃臭化銀乳剤を調製して、これを乳剤4及び5とした。又、特開平7-92601号の実施例1の乳剤1とは、2回目のダブルジェット中の銀電位を+65mVから+115mVに変更※50

*これらの試料について、実施例2と同様に吸収スペクトルから積分値Sを求めた。またセンシトメトリー用露光(1/100秒)を与え、実施例2と同様のカラー現像処理および濃度測定を行った。各試料に使用した乳剤、メチン化合物種と、各試料のS、および感度の結果を表3に示す。各試料の感度は試料201及び205の値を100とした相対値で表した。

【0078】

【表3】

※したとこと、分光増感色素をS-1もしくは本発明の増感色素(I-1)に置き換えたことのみ異なる立方体沃臭化銀乳剤を調製して、これを乳剤6及び7とした。多層カラー感光材料は特開平7-92601号の実施例4の試料401に従い同様に作製した。特開平7-92601号の実施例4の試料401の第9層の乳剤1を乳剤4もしくは乳剤5に変更した試料を試料305～308とした。同様に、同実施例の第9層の乳剤1を乳剤6もしくは乳剤7に変更した試料を試料309～312とした。こうして得た試料の感度評価を行った。特開平7-92601号の実施例4と同様に1/50秒の露光とカラー反転現像処理してマゼンタ濃度測定を行った。感度は十分な露光を与えて得られる最低濃度+0.2の濃度を与えるのに必要な露光量の逆数を求め、試料305及び309の感度を100とする相対値として示した。

【0083】乳剤8、9

特開平5-313297号の実施例1の乳剤1及び乳剤5と同様に八面体沃臭化銀内部潜像型直接ポジ乳剤及び六角平板状沃臭化銀内部潜像型直接ポジ乳剤を調製してこれを乳剤8及び乳剤9とした。カラー拡散転写写真フィルムは特開平5-313297号の実施例1の試料101に従い同様に作製した。特開平5-313297号の実施例1の試料101の第11層の乳剤-2と増感色素(2)を乳剤8とS-1もしくは本発明の増感色素(I-1)に置き換えて、試料313～316とした。同様に同実施例の試料101の第11層の乳剤-2と増感色素(2)を乳剤9とS-1もしくは本発明の増感色素(I-1)に置き換えて、試料317～320とした。こうして得た試料の感度を調べるために、特開平5-3

47

13297号の実施例1と同様の処理工程と処理液を用いて処理し、転写濃度をカラー濃度計で測定した。感度は濃度1.0の濃度を与えるのに必要な露光量の逆数を求め、試料313及び317の感度を100とする相対値として示した。

【0084】乳剤10、11

特開平4-142536号の実施例2の乳剤Fとは、赤感性増感色素(S-1)と硫黄増感前に添加しないことと、トリエチルチオ尿素の硫黄増感に加えて塩化金酸も併用して最適に金硫黄増感したことと、金硫黄増感後、S-1もしくは本発明の増感色素(I-1)を添加したことのみ異なる塩臭化銀乳剤を調製してこれを乳剤10及び乳剤11とした。多層カラー印画紙は特開平6-347944号の実施例1の試料20に従い同様に作製した。特開平6-347944号の実施例1の試料20における第3層の乳剤を乳剤10もしくは乳剤11に変更した試料を試料321~324とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士フイルム株式会社)の光に光学ウエッジと緑色フィルターを通して1/10秒露光を与え、特開平6-347944号の実施例1処理工程と処理液を用いて発色現像処理をしてマゼンタ濃度の測定を行った。感度は被り濃度+0.2の濃度を与えるのに必要な露光量の逆数を求め、試料321の感度を100とする相対値で表示した。

【0085】乳剤12、13

特開平8-122954号の実施例1の乳剤Aと同様に平板状塩化銀乳剤を調製して、同実施例の化学増感(B)とは、増感色素-1, 2をS-1もしくは本発明の増感色素(I-1)に置き換えたことのみ異なる化学増感を行い、これを乳剤12及び乳剤13とした。塗布試料は特開平8-122954号の実施例1の乳剤を乳剤12もしくは乳剤13に置き換え、同実施例と同様に支持体上に乳剤層と表面保護層とを組み合わせ同時押しだし法により両面に塗布し、これを試料325~328とした。片面あたりの塗布銀量は1.75g/m²とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士写真フイルム(株)社製のXレイオルソスクリーンHGMを使用して両側から0.05秒の露光を与え、特開平8-122954号の実施例1と同様に自動現像機と処理液を用いて処理した。感度は被り濃度+0.1の濃度を与えるのに必要な露光量の逆数の対数で表し、試料325の感度を100とする相対値で表した。

【0086】乳剤14

48

特開平8-227117の実施例2の乳剤Dとは、増感色素-2及び3を添加しないことのみ異なる平板状塩化銀乳剤を調製して、これを乳剤14とした。塗布試料は特開平8-227117の実施例3の塗布試料Fに従い同様に作製した。特開平8-227117の実施例3の塗布試料Fの乳剤Fと増感色素-1を乳剤14とS-1もしくは本発明の増感色素(I-1)に置き換えて、試料329~332とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士フイルム株式会社)の光に光学ウエッジと緑色フィルターを通して1/100秒露光を与え、富士写真フイルムCN16処理を行いマゼンタ濃度の測定を行った。感度は被り濃度+0.2の濃度を与えるのに必要な露光量の逆数の対数で表し、試料329の感度を100とする相対値で表示した。

【0087】乳剤15

特開平8-227117の実施例3の乳剤Fと同様に八面体塩化銀乳剤を調製して、これを乳剤15とした。塗布試料は特開平8-227117の実施例3の塗布試料Fに従い同様に作製した。特開平8-227117の実施例3の塗布試料Fの乳剤Fと増感色素-1を乳剤15とS-1もしくは本発明の増感色素(I-1)に置き換えて、試料333~336とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士フイルム株式会社)の光に光学ウエッジと緑色フィルターを通して1/100秒露光を与え、富士写真フイルムCN16処理を行いマゼンタ濃度の測定を行った。感度は被り濃度+0.2の濃度を与えるのに必要な露光量の逆数の対数で表し、試料333の感度を100とする相対値で表示した。

【0088】乳剤16

欧州特許第0699950号の乳剤CCと同様に平板粒子乳剤を調製し、これを乳剤16とした。化学増感する際に、色素1及び色素2の代わりにS-1もしくは本発明の増感色素(I-1)を添加し、欧州特許第0699950号の実施例と同様に作製した塗布試料をそれぞれ試料337~340とした。露光及び現像も該特許と同様に行い、感度を比較した。感度はかぶり+0.2の濃度を与えるのに必要な露光量の逆数の対数で表し、試料337の感度を100とする相対値で表した。

【0089】

【表4】

表4

試料No.	乳剤	増感色素	添加量 (mol/Agmol)	相対感度	備考
301	3	S-1	4.0×10^{-4}	100 (基準)	比較
302	3	"	8.0×10^{-4}	88	"
303	3	I-1	2.0×10^{-4}	102	本発明
304	3	"	8.0×10^{-4}	169	"
305	4	S-1	4.0×10^{-4}	100 (基準)	比較
306	4	"	8.0×10^{-4}	97	"
307	5	I-1	2.0×10^{-4}	109	本発明
308	5	"	8.0×10^{-4}	175	"
309	6	S-1	4.0×10^{-4}	100 (基準)	比較
310	6	"	8.0×10^{-4}	92	"
311	7	I-1	2.0×10^{-4}	101	本発明
312	7	"	8.0×10^{-4}	169	"
313	8	S-1	4.0×10^{-4}	100 (基準)	比較
314	8	"	8.0×10^{-4}	103	"
315	8	I-1	2.0×10^{-4}	119	本発明
316	8	"	8.0×10^{-4}	164	"
317	9	S-1	4.0×10^{-4}	100 (基準)	比較
318	9	"	8.0×10^{-4}	101	"
319	9	I-1	2.0×10^{-4}	115	本発明
320	9	"	8.0×10^{-4}	170	"
321	10	S-1	4.0×10^{-4}	100 (基準)	比較
322	10	"	8.0×10^{-4}	89	"
323	11	I-1	2.0×10^{-4}	105	本発明
324	11	"	8.0×10^{-4}	150	"

【0090】

* * 【表5】

表4の続き

試料No.	乳剤	増感色素	添加量 (mol/Agmol)	相対感度	備考
325	4	S-1	4.0×10^{-4}	100 (基準)	比較
326	4	"	8.0×10^{-4}	90	"
327	5	I-1	2.0×10^{-4}	121	本発明
328	5	"	8.0×10^{-4}	165	"
329	6	S-1	4.0×10^{-4}	100 (基準)	比較
330	6	"	8.0×10^{-4}	99	"
331	7	I-1	2.0×10^{-4}	125	本発明
332	7	"	8.0×10^{-4}	189	"
333	8	S-1	4.0×10^{-4}	100 (基準)	比較
334	8	"	8.0×10^{-4}	102	"
335	8	I-1	2.0×10^{-4}	109	本発明
336	8	"	8.0×10^{-4}	172	"
337	9	S-1	4.0×10^{-4}	100 (基準)	比較
338	9	"	8.0×10^{-4}	94	"
339	9	I-1	2.0×10^{-4}	127	本発明
340	9	"	8.0×10^{-4}	181	"

【0091】表4より本発明の試料は様々な乳剤で高感度化する事が分かる。

【0092】また、試料325～328では露光時に使用したXレイオルソスクリーンHGMのかわりにHR-※

※4もしくはHGHで露光しても同様の効果が得られた。

【0093】

【発明の効果】本発明により、光吸収率が高く、高感度なハロゲン化銀写真感光材料を得ることが出来る。